

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-000775

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

---

(51) Int. Cl.                      B01D 71/02  
                                    C01B 3/50  
                                    C01B 3/56  
                                    C22C 1/00  
                                    C22C 16/00  
                                    C22C 30/00

---

(21)Application number : 05-167276    (71)Applicant : JAPAN PIONICS CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1993    (72)Inventor : KITAHARA KOICHI  
   OTSUKA KENJI  
   AKITA NOBORU

---

(54) HYDROGEN PERMEATING MEMBRANE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a membrane capable of keeping hydrogen permeating ability even at the time of purifying over a long time without powdering the permeation membrane by using a hydrogen storage alloy incorporating a specific metal with zirconium and calcium as the bases.

CONSTITUTION: A multiple alloy made of (1) calcium, (2) a metal selected from iron, nickel, titanium or the like and (3) zirconium is used as the hydrogen storage alloy for permeation membrane, and 15-40wt.% calcium 5-30wt.% metal such as iron and balance zirconium are contained. These metals are mixed in the prescribed ratio, melted by argon arc or electron beam, alloyed and film-formed into a prescribed shape. By using the membrane obtained in this way, large quantity of gaseous hydrogen is continuously purified over a long time with a relatively small sized device.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-775

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)IntCl <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/02	5 0 0	9153-4D		
C 0 1 B 3/50				
3/56	A			
C 2 2 C 1/00	C			
16/00				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-167276

(22)出願日 平成5年(1993)6月15日

(71)出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72)発明者 北原 宏一

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚工場内

(72)発明者 大塚 健二

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚工場内

(72)発明者 秋田 昇

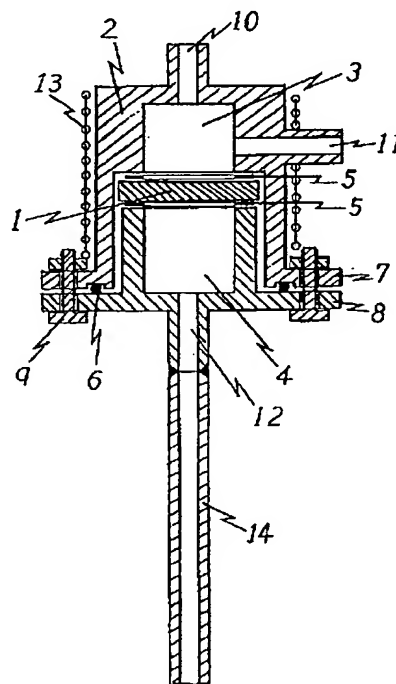
神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚工場内

(54)【発明の名称】 水素透過膜

(57)【要約】

【目的】 半導体製造工程などで使用される超高純度の水素ガスを連続的に効率よく、しかも、低コストで大量に得るための水素透過膜を製作する。

【構成】 (1)カルシウム、(2)鉄、銅、ニッケル、チタンなどの少なくとも1種、および(3)ジルコニウムからなる水素吸蔵合金の成型膜をそのまま、または、その表面にパラジウムなどの薄膜を形成させて水素透過膜とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素のみを選択的に透過させ、高純度精製水素ガスを得るための水素透過膜であって、(1) カルシウム、(2) 鉄、銅、バナジウム、ニッケル、チタン、クロムから選ばれる少なくとも 1 種の金属、および(3) ジルコニウムからなる水素吸蔵合金膜が透過膜本体とされてなることを特徴とする水素透過膜。

【請求項 2】 水素吸蔵合金膜中のカルシウムが 15~40 重量%、(2) の金属が 5~30 重量%、残りが実質的にジルコニウムである請求項 1 に記載の水素透過膜。

【請求項 3】 水素吸蔵合金膜の厚さが 0.1~5.0 mm である請求項 1 に記載の水素透過膜。

【請求項 4】 水素吸蔵合金膜の形状が平板状である請求項 1 に記載の水素透過膜。

【請求項 5】 水素吸蔵合金膜中の(2) の金属が鉄、銅、チタンまたはニッケルである請求項 2 に記載の水素透過膜。

【請求項 6】 水素吸蔵合金膜の少なくとも片面の表面にパラジウム、白金またはパラジウム合金の薄膜が形成された請求項 1 に記載の水素透過膜。

【請求項 7】 表面に形成される薄膜の厚さが 50 nm~10 μm である請求項 6 に記載の水素透過膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水素透過膜関し、さらに詳細には水素吸蔵合金を用いた水素ガス精製の水素透過膜に関する。

【0002】 水素ガスは近年目覚ましく発展した半導体製造工業で、各種工程中の雰囲気ガスとして盛んに用いられている。そして半導体の集積度の向上とともに水素ガスの純度向上が強く求められている。このため水素ガス中に ppm オーダーで存在する窒素、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素および水蒸気などの不純物を除去し、不純物レベルが ppb オーダーまたはそれ以下のような高純度に、しかも、低コストで効率よく大量に精製することが望まれている。

## 【0003】

【従来の技術】 従来より水素ガスの精製方法として、金属触媒による化学反応と吸着材による物理吸着性とを組み合わせた常温吸着法、液体窒素を冷熱源として極低温下に設置した吸着材の物理吸着性を利用した深冷吸着法、および水素の選択透過性を有する透過膜を用いる方法などが知られている。これらのうちでも特に高純度の水素ガスを得る方法としてパラジウム合金製の透過膜を用いる方法があり、その代表的なものとしてパラジウム-銀二元合金、パラジウム-銀-金三元合金の水素透過膜が多用されている。また、最近、水素の透過能力が大きいことから水素吸蔵合金を透過膜に用いることが試みられ、その欠点である使用中での粉化を生じないものとしてジルコニウム、鉄、マグネシウムからなる水素吸蔵合金が

東海大学、黄教授より発表されている(日本工業新聞 1993 年 2 月 22 日)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、常温吸着方法はイニシャルコスト、ランニングコストともに安価という特長があるが、除去できる不純物が限定されるため、高純度のガスが得られず、また、深冷吸着法は、設備が大がかりとなるばかりでなく、冷熱源として液体窒素を多量に使用するため、イニシャルコスト、ランニングコストともに高価になる。また、加熱下でのパラジウム合金膜の水素選択透過性を利用した精製方法は、パラジウム合金膜での水素ガスの選択透過性を利用しているため、超高純度の水素ガスを得ることができるが、合金膜の単位面積当りの水素透過量が小さいこと、400℃以上のような高温に加熱する必要があること、合金膜が高価であるなどの問題点がある。

【0005】 さらに、前記のジルコニウム、鉄、マグネシウムからなる水素吸蔵合金膜はパラジウム合金透過膜に比較して水素の透過量が著しく大きく、しかも、粉化し易いという水素吸蔵合金特有の欠点が大巾に改善されているものの精製時間の経過とともに少量ではあるが、やはり粉化物が生じ、長時間の使用により膜の破壊につながることも、また、時間経過とともに水素の透過能力が低下するという問題点がある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、水素吸蔵合金膜用の合金組成について、透過膜が粉化することがなく、しかも、長時間精製を続けても水素透過能力を維持しうる手段について、鋭意研究を重ねた結果、ジルコニウムおよびカルシウムをベースとし、これに特定の金属を含有させた水素吸蔵合金を用いることによって目的を達成しうることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち本発明は、水素のみを選択的に透過させ、高純度精製水素ガスを得るための水素透過膜であって、(1) カルシウム、(2) 鉄、銅、バナジウム、ニッケル、チタン、クロムから選ばれる少なくとも 1 種の金属、および(3) ジルコニウムからなる水素吸蔵合金膜が透過膜本体とされてなることを特徴とする水素透過膜である。本発明の水素透過膜はジルコニウムおよびカルシウムをベースとする水素吸蔵合金を用いたものであり、高純度で、かつ多量の精製水素ガスを長時間にわたって効率よく得ることができる。

【0008】 透過膜用の水素吸蔵合金としては、(1) カルシウム、(2) 鉄、銅、バナジウム、ニッケル、チタン、クロムから選ばれる少なくとも 1 種の金属、(3) ジルコニウムからなる多元合金であり、これらのうちでも(2) の金属として鉄、ニッケル、チタン、銅などが好ましく、鉄が特に好ましい。金属の組成割合としては、通常は、カルシウムが 15~40 重量%、(2) の金属が 5~30 重量%、残りジルコニウム、好

ましくは、カルシウムが20～35重量%、(2)の金属が10～25重量%、残りジルコニウムである。カルシウムが15重量%よりも少ないと水素の精製中に粉化物が生ずる恐れがあり、40重量%よりも多くなると水素の透過能力や膜の強度が低下する恐れがある。

【0009】水素吸蔵合金膜を得るにはこれらの金属を所定の比率で混合した後、アルゴンアーク溶解、電子ビーム溶解または不活性ガス雰囲気下での高周波溶解など、好ましくはアルゴンアーク溶解などにより合金とし、旋盤加工による機械加工など公知の手段を用いて所定の形状に製膜することができる。膜の形状としては平板状、波板状、パイプ状などいずれでもよいが、水素吸蔵合金自体、一般的に加工性がよくないことなどから通常は膜を装着する水素透過器の断面形状に合わせ、円形などの平板状とされる。水素吸蔵合金膜の厚さは透過面積、水素の透過速度、強度などを勘案して定められるが、通常は0.1～5mm、好ましくは1～3mm程度とされる。

【0010】このようにして得られた水素吸蔵合金膜はそのまま水素透過膜として透過器に装着してもよいが、原料水素ガスに含まれる不純物との反応などによる微量の粉化物の発生による透過能力の低下を確実に防止する目的などで、所望により水素吸蔵合金膜の表面には水素の透過性を有する金属または合金の薄膜を形成することもできる。金属薄膜を形成させる場合には、水素吸蔵合金膜の原料水素ガスと接触する側の表面に形成することが好ましいが、両面に形成してもよい。水素の透過性を有する金属薄膜としては、パラジウム、白金、あるいはパラジウム-銀よりなる二元合金、パラジウム-銀-金よりなる三元合金など水素ガスの選択的透過性を有するものである。薄膜を形成する方法としては、真空蒸着法、CVD法(化学蒸着)、湿式メッキ法、不活性ガス雰囲気中での熔融メッキ法など公知の金属薄膜形成技術の中から適宜選択することができる。薄膜の厚さは通常は50nm～10μm、好ましくは1～5μmである。

【0011】このようにして得られた水素透過膜は、透過器の内壁に溶接あるいはガスケットなどでシール構造を取る形態で気密に固定され、透過器内は水素透過膜によって原料水素が供給される1次側気室と精製水素側の2次側気室に隔離されることによって水素のみを透過させる機能が与えられ、水素ガス精製装置として使用される。

【0012】水素ガスの精製は、通常は150℃以上に加熱しながらおこなわれるが、比較的低温で大きい透過速度を得るためには200～350℃程度でおこなうことが好ましい。本発明による水素透過膜を用いた場合、精製水素ガスの純度は極めて高く、また、長時間の精製を続けても水素透過膜の粉化や劣化によって流量低下を生ずることはほとんどないが、原料ガス中の不純物濃度が高い場合などには、これらが濃縮されて水素の透過量

が低下してくるため、原料水素ガスの一部を連続的に、あるいは間欠的にパージすることが好ましい。

【0013】次に本発明の水素透過膜を用いた水素ガス精製装置を図面によって示し、具体的に説明する。図1は本発明の水素透過膜を使用した水素ガス精製装置の断面図である。図1において、水素吸蔵合金製の透過膜1が透過器2の内部に装着され、水素ガス精製装置を構成している。1次側気室3と2次側気室4の間はそれぞれガスケット5、5を介して水素透過膜で隔離され、フランジ7および8をガスケット6を介してボルト9で締めつけることにより、外気と遮断されると同時に透過膜部も締めつけられて固定されている。1次側気室3には、原料水素の導入口10と排気口11が設けられ、2次側気室4には精製水素ガスの取り出し口12が設けられている。さらに、透過器2の廻りにはヒーター13が配設され、取り出し口12には冷却管14が接続され、水素ガス精製装置とされている。

【0014】水素ガスの精製に際しては、ヒーター13で透過器2を加熱しながら導入口10より原料水素ガスが1次側気室3に供給される。ここで水素ガスのみが水素吸蔵合金膜1を透過して2次側気室4に至り、精製水素ガスとして取り出し口12より冷却管14を経て抜き出される。この間1次側気室3には水素以外のガスが不純物として蓄積してくるため、1次側気室3内のガスの1部が排気口11から連続的または間欠的にパージされる。このようにして多量の水素ガスが長時間にわたって連続的に効率よく精製される。

【0015】

【実施例】

実施例1

カルシウム40重量部、ジルコニウム75重量部、鉄25重量部を混合し、水冷式銅ハース中でアルゴンアーク溶解によって直径40mm、厚さ5mmの水素吸蔵三元合金とした後、旋盤加工で厚さ3mmの平板状に加工し、周囲を水冷式高速回転切断機で切り落として直径30mm厚さ3mmの膜に成形することによって、水素透過膜を製作した。

【0016】実施例2

実施例1おけると同様にして水素吸蔵合金膜を製作し、この膜の原料水素ガスと接する面(1次側)に湿式メッキにより、厚さ3μmのパラジウム薄膜を形成させ、水素透過膜を製作した。

【0017】比較例1

カルシウムの代わりにマグネシウムを混合した合金を使用した他は実施例1と同様にして水素吸蔵合金膜を制作した。

【0018】(使用例) 実施例1、2および比較例1の水素透過膜を用いて水素ガスの精製試験をおこなった。それぞれの水素透過膜について、外径30mm、内径25mm、厚さ0.5mmの銀パッキン1枚づつを用い、

ステンレス鋼製で円筒状の透過器本体の内部に取付け、1次側気室と2次側気室に隔離し、図1で示したと同様の構成の水素ガスの精製装置を製作した。

【0019】透過器内を真空とした状態で200℃に加熱した後、水素ガスの精製をおこなった。不純物として窒素、酸素、CO、CO<sub>2</sub>、メタン、水分を含む原料水素ガスを2.5kg/cm<sup>2</sup>Gで導入し、精製水素ガスの圧力が大気圧以上になったことを確認した後、1次気室に供給した原料水素ガスの1%をパージしながら、精製水素ガスを0.2kg/cm<sup>2</sup>Gの一定圧で取り出し、大気圧イオン化質量分析計（日立東京エレクトロニクス（株）製）を用いて窒素、CO、CO<sub>2</sub>、メタン、水分を、また、酸素についてはハーシェ微量酸素分析計（大阪酸素工業（株）製、MK-3Y型）を用いて純度

の測定をおこなった。また、経過時間毎の流量の測定をおこなった。各不純物の検出限界値は、窒素が0.01ppb、COが0.03ppb、CO<sub>2</sub>が0.01ppb、メタンが0.01ppb、水分が0.01ppb、酸素が2ppbである。なお、窒素とCOは質量数で区別ができないので該当するピークの全てを窒素、あるいはCOと考えた場合の数値で示した。また、純度測定と同時に経過時間毎の流量の測定および精製100時間後の透過膜表面の状態を電子顕微鏡により観察した。それぞれの透過膜を用いた場合の純度の測定結果を表1に、経過時間毎の流量の測定結果を表2に示す。

【0020】

【表1】

表1

精製ガス中の不純物濃度 (ppb)

	窒 素	酸 素	CO	CO <sub>2</sub>	メタン	水 分
原料水素	25000	2000	700	3200	900	5000
実施例1	1.0	2以下	1.1	0.1	0.1	3
実施例1	0.4	2以下	0.5	0.1	0.1	2.5
比較例1	1.9	2以下	2.3	0.2	1.5	4

【0021】

【表2】

表2

各経過時間における水素透過量 (Nl/min)

	10分	30分	1時間	10時間	20時間	50時間	100時間
実施例1	92	90	90	85	81	77	74
実施例1	72	73	71	72	72	70	71
比較例1	113	37	6	0	0	0	0

【0022】また、電子顕微鏡による観察では実施例1、2の膜の表面には粉化物は認められなかったが、比較例1の膜の表面には僅かではあるが粉化物が観察された。

【0023】

【発明の効果】本発明によって、従来技術で課題となっていた精製中の流量低下、純度低下、透過膜の粉化などの問題点が解決され、比較的小型の装置によって、大流量の水素ガスを長時間連続的に精製することができ、低コストで大量の高純度精製水素ガスを容易に得ることが可能となった。

【0024】

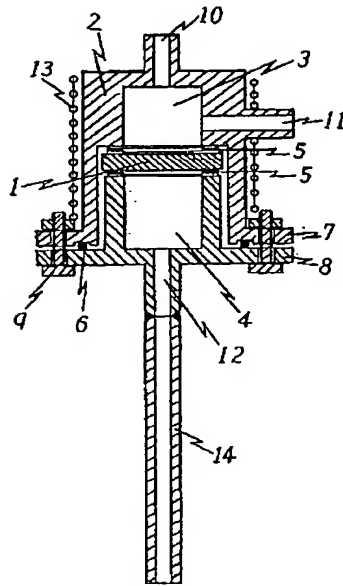
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素透過膜が使用された水素ガス精製装置の断面図

【符号の説明】

- 1 水素透過膜
- 2 透過器
- 3 1次側気室
- 4 2次側気室
- 10 導入口
- 11 排気口
- 12 取り出し口
- 13 ヒーター
- 14 冷却管

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 2 2 C 30/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所